

AD

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-191941

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(21)Application number : 04-347071

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

(72)Inventor : MURAKAWA KENSAKU
ARIAKE YUTAKA

(54) PIEZOELECTRIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a piezoelectric material capable of being burnt at a low temperature and simultaneously with an inexpensive electrode material such as Ag-Pd alloy, having a high piezoelectric coefficient.

CONSTITUTION: A porcelain composition which is one having a composition of the formula $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-bX-cPbTiO}_3\text{-dPbZrO}_3$ wherein 0.5-10 atomic % Pb is replaced with at least one of Sr, Ba, Ca, La, Pr, Nd, Ce and Sm comprises at least one of ≤ 5 atomic % Zn, ≤ 5 atomic % Sn and ≤ 5 atomic % and ≤ 5 atomic %, by one or total of, Si and/or Ge, with the proviso that X is any one of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ and (a), (b), (c) and (d) are values in mol % satisfying the following formulas. $10 < a+b \leq 55$, $0.5 \leq b \leq 10$, $30 \leq c \leq 50$, $2.5 \leq d \leq 60$ and $a+b+c+d=100$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-191941

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	R			
H 0 1 L 41/187		9274-4M	H 0 1 L 41/ 18	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-347071

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 村川 健作

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72)発明者 有明 裕

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂上 照忠

(54)【発明の名称】 圧電材料

(57)【要約】

【目的】低温焼成が可能でAg-Pd合金のような安価な電極材料と同時に焼成ができ、しかも大きな圧電定数をもつ圧電材料の提供。

【構成】組成式 $a \text{Pb}(\text{M}_{0.1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b \text{X} - c \text{PbTiO}_3 - d \text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは/およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ の中のいずれか1種、a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $a\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは／およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。

ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ の中のいずれか1種、

a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は圧電定数が大きく、低温焼結が可能で圧電アクチュエータ、圧電プザー等の材料として好適な圧電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、圧電材料としては $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ （ジルコン酸チタン酸鉛、PZTと略称される）系の磁器組成物が知られている。この磁器組成物は圧電性が大きいこと、高温まで使用可能であること、さらには第三成分によるPbの置換、あるいは第三成分の添加により種々の特性の磁器が得られること等の利点を有しているため圧電プザー、周波数フィルタ、圧電着火素子等の材料として利用されてきた。

【0003】近年、精密機械、光学機器等の分野で精密な変位素子の必要性が高まり、これに圧電歪を利用した圧電アクチュエータを用いることが試みられている。この圧電アクチュエータには、小型、高変位、低電圧駆動と言った特性が要求されることから、これらの用途向けの圧電材料としては、まず第1に圧電定数の大きいことが必要となる。またアクチュエータ構造は積層化することが有利であるため、安価な電極材料（例えばAq-Pd合金）との同時焼成が可能のように、低い温度で焼結できる圧電材料が必要となる。

【0004】これまでに開発されている圧電材料の中で、本出願人が特開平2-6364号、同3-50156号、同3-131569号、同3-137056号の各公報で提案した材料は、圧電定数が 300×10^{-12} m/v と非常に大きく、アクチュエータ材料として適しているが、焼成温度が1250℃と高いために電極と同時に焼成して積層する場合にはPt電極しか使用できず高価なものとなる。

【0005】また、第7回強誘電体応用会議講演予稿集（平成1年5月31日）91~92頁にはPZTに $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_4$ 、

を添加することによって低温焼成を可能にしたものが示されているが、Aq-Pd電極が使用可能となる1100℃での焼結では、比誘電率は3600、径方向電気機械結合係数は66%程度である。これらの値から予想される圧電定数 d_{31} は 250×10^{-12} m/v 程度である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の圧電材料は圧電定数が小さいか、または圧電定数が大きくても焼成を1200℃以上の高温で行わなければならないものであった。そのため電極材と同時焼成して積層化しアクチュエータとして利用する場合には、変位量が小さいものしか得られないか、または電極材料として高温に耐えるPtしか使用できず、非常に高価になるという難点があった。

【0007】本発明は、上記の問題点を解決して、安価な電極材料（例えば、Aq-Pd合金）との同時焼成ができる程度の低温焼成でも大きな圧電定数をもつ圧電材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来から良好な圧電特性が認められている $\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{X} - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ の4成分系材料〔ここでXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ または $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ である。〕について、その焼成温度を低下させることを目的としてSiまたは／およびGeを添加してその効果を調査した。

【0009】その結果、特定量のSiまたは／およびGeを添加することによって、焼成温度を低くしても圧電定数の極めて大きい圧電材料が得られることをつきとめた。

【0010】本発明の要旨は、下記の圧電材料にある。

【0011】組成式 $a\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは／およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。

【0012】ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ の中のいずれか1種、a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【0014】

【作用】Aqが70%、Pdが30%の組成の電極材料が使用可能な焼結温度は1100℃程度までである。そこでこの温度を基準として調査を行った。

【0015】まず、基本組成 $a\text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ において、Xとして、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}$

$\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ の中のいずれを用いた場合でも大きな圧電定数が得られる。a、b、c および d を上記の各式で規定する範囲に限定することにより、電気機械結合係数、比誘電率のいずれもが大きくなり、圧電定数も大きくなる。a、b、c または d が上記の範囲外になると、電気機械結合係数、比誘電率のいずれかが小さくなり、圧電定数は小さくなる。

【0016】次に、Sr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、Ce および Sm の中の 1 種以上による Pb の置換を 0.5～10 原子% の範囲に限定することにより、電気機械結合係数および比誘電率が大きく向上し、圧電定数も大きくなる。置換量が 0.5 原子% 未満では電気機械結合係数、比誘電率が向上せず圧電定数の向上も見られない。逆に 10 原子% を超えると電気機械結合係数が著しく低下し、圧電定数も小さくなる。

【0017】上記の組成に Zn、Sn および Bi の中の少なくとも 1 種が添加されれば、その特性は一層改善される。いずれの元素でもその添加量が 5 原子% を超えると電気機械結合係数、比誘電率のいずれか、もしくは両方が低下し圧電定数が小さくなってしまふ。

【0018】更に、Si と Ge は、単独で、または両者を合わせて添加することによって焼成温度を低くしても、電気機械結合係数、比誘電率は著しく向上させ、圧電定数も大きく向上させる。これは Si と Ge が焼結性を改善し焼結体の密度を上げる効果を持つからである。Si、Ge が単独で、または合計で 0.1 原子% 未満の場合は密度が十分高くないために圧電特性の向上効果が小さい。従って、Si、Ge の添加量は、それぞれ 0.1 原子% 以上か、合計で 0.1 原子% 以上とするのが望ましい。しかし、Si および Ge の添加量がそれぞれ、または合計で 5 原子% を超えると電気機械結合係数、比誘電率のいずれもが低下し圧電定数も小さくなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例に相当する圧電材料の具体的な組成とその特性について説明する。

【0020】供試材の圧電材料は、前記組成式の各成分を構成する元素の下記のような酸化物、炭酸化物あるいは水酸化物を後記の表 1 に示す組成となるように配合し、成形した後、焼結することによって製造した。

【0021】 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 、 ZrO 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2

上記の原料を適宜選んで表 1 の組成となるように秤量し、ボールミルを用いて十分に混合した。得られた混合物を 800～1000℃ で約 2 時間仮焼し、この仮焼物を再びボールミルで十分に粉碎、混合した後、有機バインダーを混合して造粒した。この造粒粉を約 1 ton/cm² の圧力

で直径 20mm、厚さ約 2mm に成形し、これを 1100℃ で約 2 時間焼成した。ここで、焼成温度を 1100℃ としたのは、前述のように、Ag-Pd 合金 (Ag70%-Pd30%) の電極の使用可能温度が 1100℃ 程度であるため、この温度で焼成した時の圧電材料の特性が重要だからである。

【0022】得られた円板状の焼結体の両面に銀電極を焼き付け、40～100℃ のシリコンオイル中で 2～3 kV/mm の直流電圧を印加して分極処理を行った。こうして得られた磁器の圧電特性を表 1 に併記する。なお、表中の

【0023】

【数 1】

$$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$$

【0024】は比誘電率、 K_{r1} は径方向電気機械結合係数、 d_{31} は横方向圧電定数をそれぞれ表している。

【0025】表 1 において、試料 No. 1～25 は、前記組成式の X を $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ としたもの、即ち、a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - b $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 の a、b、c、d (モル%) を変化させた試料である。各特性の試験結果からみて

10 < a + b ≤ 55、0.5 ≤ b ≤ 10

30 ≤ c ≤ 50、2.5 ≤ d ≤ 60

の範囲が適当であると言える。上記の範囲外では d_{31} が小さくなる。

【0026】試料 No. 26～28 は、X として $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ の代わりに $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ のいずれかを用いたものである。いずれの場合も充分大きな d_{31} が得られている。

【0027】なお、試料 No. 1～28 では Pb を置換する元素を La (3.0 原子%) とし、Sn、Zn、Bi および Ge の添加量は一定としてある。

【0028】試料 No. 29～42 は、a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - b $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 (ただし、a、b、c、d の値は一定で、Sn、Zn、Bi および Ge の添加量も一定) において、Pb の一部を Sr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、Ce および Sm の中の少なくとも 1 種により置換する割合を変化させたものである。いずれの元素でも置換量が 0.5～10 原子% の範囲にある場合は充分大きな d_{31} が得られている。しかし、Pb の置換が 0.5 原子% 未満のもの (No. 29) あるいは 10 原子% を超えるもの (No. 32) では d_{31} が低下している。

【0029】試料 No. 43～58 は、同じく a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - b $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 において Zn、Sn および Bi の添加量を変化させたものである。Zn、Sn および Bi のいずれをも添加していない No. 58 と較べれば明らかのように、大きな d_{31} を得るにはこれらの元素のうち少なくとも 1 種が添加されていることが必要である。また、添加量が 5 原子% を超える場合 (No. 46、50) には d_{31} が小さくなっている。

【0030】試料 No. 59～73 は、Ge もしくは Si、または

その合計の添加量を変化させたものである。Ge、Siのいずれをも添加していない No.59は d_{31} が著しく低い。これは1100℃という焼成温度が低過ぎることを意味する。一方、GeもしくはSi、またはその両者を添加した試料で優れた特性が得られていることは、1100℃という低温焼成でも十分であることを示している。但し、Geもしくは*

*はSi、または両者合計の添加量が5原子%を超える No. 64、No.69 およびNo.73 では、再び d_{31} が低下している。

【0031】

【表1(1)】

表 1 (1)

試料 No	組成										圧電特性			備考	
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Ge添加量 原子%	Kfr	ϵ_{33}/ϵ_0		d_{31} $\times 10^{-12} \text{m/V}$
1	52.5	Pb(Nb _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	5.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	51	3730	220	比較例
2	50.0	"	"	27.5	17.5	"	"	"	"	"	"	56	2440	191	比較例
3	50.0	"	"	30.0	15.0	"	"	"	"	"	"	60	5180	305	実施例
4	50.0	"	"	42.5	2.5	"	"	"	"	"	"	60	4980	299	実施例
5	32.5	"	"	25.0	37.5	"	"	"	"	"	"	48	4250	221	比較例
6	32.5	"	"	30.0	32.5	"	"	"	"	"	"	65	4830	319	実施例
7	32.5	"	"	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	63	5340	325	実施例
8	32.5	"	"	45.0	17.5	"	"	"	"	"	"	64	5700	341	実施例
9	32.5	"	"	52.5	10.0	"	"	"	"	"	"	49	4890	240	比較例
10	10.0	"	"	25.0	60.0	"	"	"	"	"	"	52	4750	253	比較例
11	10.0	"	"	30.0	55.0	"	"	"	"	"	"	60	5280	308	実施例
12	10.0	"	"	50.0	35.0	"	"	"	"	"	"	60	5710	320	実施例
13	10.0	"	"	55.0	30.0	"	"	"	"	"	"	51	4010	216	比較例
14	7.5	"	"	48.5	44.0	"	"	"	"	"	"	58	5290	303	実施例
15	37.5	"	0.0	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	60	3000	232	比較例
16	36.5	"	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"	65	4140	299	実施例

(注) * a Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

【0032】

【表1(2)】

表 1 (2)

試料	組成											圧電特性			備考	
	a %	X	b %	c %	d %	Pb置換元素	置換量		Sn添加量 原子 %	Zn添加量 原子 %	Bi添加量 原子 %	Ge添加量 原子 %	Kr %	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$		d ₃₁ $\times 10^{-14}\text{m/V}$
							原子 %	原子 %								
17	35.5	Pb(Nb _{1/2} W _{1/2})O ₃	2.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	68	3950	300	実施例	
18	34.5	"	3.0	"	"	"	"	"	"	"	"	68	4300	315	実施例	
19	33.5	"	4.0	"	"	"	"	"	"	"	"	67	4860	330	実施例	
20	31.5	"	6.0	"	"	"	"	"	"	"	"	62	5750	332	実施例	
21	30.5	"	7.0	"	"	"	"	"	"	"	"	57	6760	331	実施例	
22	29.5	"	8.0	"	"	"	"	"	"	"	"	54	6740	313	実施例	
23	28.5	"	9.0	"	"	"	"	"	"	"	"	52	7100	309	実施例	
24	27.5	"	10.0	"	"	"	"	"	"	"	"	48	7780	299	実施例	
25	22.5	"	15.0	"	"	"	"	"	"	"	"	17	6930	100	比較例	
26	32.5	Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	5.0	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5330	330	実施例	
27	"	Pb(Ni _{1/3} Sb _{2/3})O ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5490	335	実施例	
28	"	Pb(Ni _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5000	320	実施例	
29	"	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	"	"	"	-	0.0	"	"	"	"	63	3160	250	比較例	
30	"	"	"	"	"	La	0.5	"	"	"	"	62	4720	301	実施例	
31	"	"	"	"	"	"	10.0	"	"	"	"	49	7510	300	実施例	
32	"	"	"	"	"	"	13.0	"	"	"	"	35	7200	210	比較例	

(注) * aPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - bX - cPbTiO₃ - dPbZrO₃ の a、b、c、d でモル %。

表 1 (3)

試料 No	組成													電 特 性			備 考
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元 素	置 換 量 原 子 %	Sn添加量 原 子 %	Zn添加量 原 子 %	Bi添加量 原 子 %	Ge添加量 原 子 %	Kr	$\varepsilon_{32}^T/\varepsilon_0$	d_{31} $\times 10^{-12}\text{m/V}$			
33	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	Sr	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	64	5250	320	実施例		
34	"	"	"	"	"	Ba	"	"	"	"	"	62	5300	315	実施例		
35	"	"	"	"	"	Ca	"	"	"	"	"	63	5370	317	実施例		
36	"	"	"	"	"	Pr	"	"	"	"	"	64	5200	320	実施例		
37	"	"	"	"	"	Nd	"	"	"	"	"	65	4920	315	実施例		
38	"	"	"	"	"	Ce	"	"	"	"	"	64	4820	306	実施例		
39	"	"	"	"	"	Sm	"	"	"	"	"	62	5210	318	実施例		
40	"	"	"	"	"	Sr/Ba	1.0/1.0	"	"	"	"	62	4890	304	実施例		
41	"	"	"	"	"	La/Nd	1.5/1.5	"	"	"	"	61	5310	314	実施例		
42	"	"	"	"	"	Ce/Sm	1.5/1.5	"	"	"	"	60	5320	309	実施例		
43	"	"	"	"	"	La	3.0	0.1	0.0	0.0	"	61	5060	300	実施例		
44	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	"	61	5230	310	実施例		
45	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	"	"	58	5700	310	実施例		
46	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	"	47	5500	240	比較例		
47	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	"	58	5360	300	実施例		
48	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	60	5150	301	実施例		

(注) * a Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0035]
[表1(5)]

表 1 (4)

試料 No	組 成										圧 電 特 性			備 考	
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元 素	置 換 量 原子 %	Sn添加量 原子 %	Zn添加量 原子 %	Bi添加量 原子 %	Ge添加量 原子 %	Kr	ϵ_{32}/ϵ_0		d ₃₁ ×10 ⁻¹² m/V
49	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	La	3.0	0.0	5.0	0.0	0.3	58	5410	300	実施例
50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	51	5400	265	比較例
51	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	59	5220	301	実施例
52	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	59	5050	296	実施例
53	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	58	5260	297	実施例
54	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	45	5180	231	比較例
55	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	0.0	"	61	5010	305	実施例
56	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	2.0	"	61	4880	298	実施例
57	"	"	"	"	"	"	"	2.0	0.0	"	"	62	4850	302	実施例
58	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	0.0	"	56	4830	275	比較例
59	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	2.0	0.0	47	4320	213	比較例
60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	58	5470	303	実施例
61	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5430	328	実施例
62	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	62	5140	314	実施例
63	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	62	5180	315	実施例
64	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	51	5060	269	比較例

(注) * aPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-bX-cPbTiO₃-dPbZrO₃ のa、b、c、dでモル%。

表 1 (5)

試料 No	組 成												圧 電 特 性			備 考
	a # %	X	b # %	c # %	d # %	Ph置換 元素	置 換 量		Sn添加量 原子 %	Zn添加量 原子 %	Bi添加量 原子 %	Si添加量 原子 %	Kr %	ϵ_{33}/ϵ_0	d ₃₁ $\times 10^{-12}\text{m/V}$	
							原子 %	原子 %								
65	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	La	3.0		2.0	2.0	2.0	0.1	57	5500	300	実施例
66	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5320	324	実施例
67	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	62	5110	313	実施例
68	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	61	5080	307	実施例
69	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	51	4980	260	比較例

(注) * a Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

10

20

30

40

[0036]

[表1(6)]

特開平6-191941

14

表 1 (6)

試料 No	組成										圧電特性			備考		
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元素	置換量		Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Si、Ge添加量 原子%	Kr		ϵ_{11}/ϵ_0	d ₃₁ $\times 10^{-12}$ m/V
							原子%	原子%								
70	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₉	5.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	Si: 0.5 Ge: 0.5	63	5400	295	実施例
71	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 1.0 Ge: 2.0	63	5210	290	実施例
72	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 2.0 Ge: 1.0	63	5150	291	実施例
73	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 3.0 Ge: 3.0	63	4800	231	比較例

(注) * a Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0037]

【発明の効果】本発明の圧電材料は、Ag-Pd合金のような安価な電極材料と同時焼成が可能な低い温度で焼成しても大きな圧電定数を有する材料である。したがって圧電アクチュエータ、圧電ブザー等の材料として実用性の高いものである。

50 [0038]

JAPANESE

[JP,06-191941,A]

CLAIMS	DETAILED DESCRIPTION	TECHNICAL FIELD	PRIOR ART	EFFECT OF THE INVENTION	TECHNICAL
PROBLEM	MEANS	OPERATION	EXAMPLE		

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Empirical formula $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}b\text{X-cPbTiO}_3\text{-}d\text{PbZrO}_3$ It is the porcelain constituent expressed. Pb To the porcelain constituent with which 0.5 - 10 atom % is permuted by at least one sort in Sr, Ba, calcium, La, Pr, Nd, Ce, and Sm, respectively At least one sort in Zn, Sn, and Bi below pentatomic %, Independent or piezoelectric material characterized by containing Si or/and germanium below pentatomic % in total.

However, X of the above-mentioned empirical formula is $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, and $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. It reaches. Any one sort in $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3^{**}$, and a, b, c and d are mol%, and are a value with which are satisfied of each following formula.

$10 < A + b \leq 55$ $0.5 \leq B \leq 10$ $30 \leq C \leq 50$ $2.5 \leq D \leq 60$ $A + b + c + d = 100$

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,06-191941,A]

<u>CLAIMS</u>	<u>DETAILED DESCRIPTION</u>	<u>TECHNICAL FIELD</u>	<u>PRIOR ART</u>	<u>EFFECT OF THE INVENTION</u>	<u>TECHNICAL</u>
<u>PROBLEM</u>	<u>MEANS</u>	<u>OPERATION</u>	<u>EXAMPLE</u>		

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The piezoelectric constant of this invention is large, and low temperature sintering is possible for it, and it relates to a piezoelectric material suitable as ingredients, such as an electrostrictive actuator and a piezo-electric buzzer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a piezoelectric material, the porcelain constituent of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (called PZT and PZT for short) system is known. Since this porcelain constituent has advantages, like the porcelain of various properties is obtained by the permutation of large [piezoelectric], usable to an elevated temperature, and Pb according to the third component further, or addition of the third component, it is used as ingredients, such as a piezo-electric buzzer, a frequency filter, and a piezo-electric firing component.

[0003] In recent years, the need for a precise displacement component increases in fields, such as a precision instrument and an optical instrument, and to use the electrostrictive actuator which used a piezo-electric distortion for this is tried. Since small, high displacement, and the property called low-battery actuation are required, as a piezoelectric material for these applications, the large thing of a piezoelectric constant is [1st] needed for this electrostrictive actuator first. Moreover, since laminating is advantageous as for actuator structure, the piezoelectric material which can be sintered at low temperature is needed so that simultaneous baking with a cheap electrode material (for example, Ag-Pd alloy) may be possible.

[0004] the inside of the piezoelectric material developed until now -- these people -- JP,2-6364,A -- said -- 3-50156 the ingredient proposed in each official report of a number, 3-131569, and 3-137056 -- piezoelectric constant 300×10^{-12} m/v Although it is dramatically large and suitable as an actuator ingredient, since burning temperature is as high as 1250 degrees C, an electrode, simultaneously in calcinating and carrying out a laminating, only Pt electrode can be used but it will become expensive.

[0005] Moreover, collection of the 7th ferroelectric application board lecture drafts (May 31, Heisei 1) In 91-92 pages, it is $\text{Pb}_5\text{germanium}_3\text{O}_{11}$ to PZT. Although what enabled low-temperature baking by adding is shown, in sintering at 1100 degrees C from which an Ag-Pd electrode becomes usable, 3600 and the direction electromechanical coupling coefficient of a path of specific inductive capacity are about 66%. Piezoelectric constant d_{31} expected from these values 250×10^{-12} m/v It is extent.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the conventional piezoelectric material was what must calcinate at an elevated temperature 1200 degrees C or more even if a piezoelectric constant is small or a piezoelectric constant is large. Therefore, when carrying out simultaneous baking with electrode material, laminating and using as an actuator, only Pt which only what has the small amount of displacement is obtained, or bears an elevated temperature as an electrode material could be used, but there was a difficulty of becoming very expensive.

[0007] This invention solves the above-mentioned trouble and is a cheap electrode material. (for example, Ag-Pd alloy) Low-temperature baking which is extent which can perform simultaneous baking is also made for the purpose of offering piezoelectric material with a big piezoelectric constant.

[0008]

[Means for Solving the Problem] 4 component system ingredient of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-X-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ with which

the piezo-electric property with this invention persons good from the former is accepted -- [-- X here Pb (nickel¹/3Nb²/3) - O₃ and Pb (nickel¹/3Sb²/3) -- it is O₃, Pb(nickel¹ / 3Ta²/3) O₃, or Pb(nickel¹/2W¹/2) O₃.] It was alike, it attached, Si or/and germanium were added for the purpose of reducing the burning temperature, and the effectiveness was investigated.

[0009] Consequently, by adding Si or/and germanium of the amount of specification, even if it made burning temperature low, it traced that a very large piezoelectric material of a piezoelectric constant was obtained.

[0010] The summary of this invention is in the following piezoelectric material.

[0011] Empirical formula aPb(Mg¹/3Nb²/3) O₃-bX-cPbTiO₃-dPbZrO₃ It is the porcelain constituent expressed. Pb To the porcelain constituent with which 0.5 - 10 atom % is permuted by at least one sort in Sr, Ba, calcium, La, Pr, Nd, Ce, and Sm, respectively At least one sort in Zn, Sn, and Bi below pentatomic %, Independent or piezoelectric material characterized by containing Si or/and germanium below pentatomic % in total.

[0012] However, X of the above-mentioned empirical formula is any one sort in Pb(nickel¹/3Nb²/3) O₃, Pb(nickel¹/3Sb²/3) O₃, Pb(nickel¹ / 3Ta²/3) O₃, and Pb(nickel¹/2W¹/2) O₃**, a, b, c, and d are mol%, and it is the value with which are satisfied of each following formula.

[0013] $10 < A + b \leq 55$ $0.5 \leq B \leq 1030$ $C \leq 50$ $2.5 \leq D \leq 60$ $A + b + c + d = 100$ [0014]

[Function] The sintering temperature with the usable electrode material of 30% of presentation [Ag] of 70% and Pd is to about 1100 degrees C. Then, it investigated on the basis of this temperature.

[0015] First, basic presentation In aPb(Mg¹/3Nb²/3) O₃-bX-cPbTiO₃-dPbZrO₃, as X -- Pb (nickel¹/3Nb²/3) -- O₃, Pb (nickel¹/3Sb²/3) O₃, and Pb(nickel¹ / 3Ta²/3) O₃ -- and -- Even when any in Pb(nickel¹/2 W¹/2) O₃ are used, a big piezoelectric constant is obtained. limiting a, b, c, and d to the range specified by each above-mentioned formula -- both an electromechanical coupling coefficient and specific inductive capacity -- although -- it becomes large and a piezoelectric constant also becomes large. If a, b, c, or d becomes out of range [the above], an electromechanical coupling coefficient or specific inductive capacity will become small, and a piezoelectric constant will become small.

[0016] Next, by limiting the permutation of Pb by one or more sorts in Sr, Ba, calcium, La, Pr, Nd, Ce, and Sm to the range of 0.5 - 10 atom %, an electromechanical coupling coefficient and specific inductive capacity improve greatly, and a piezoelectric constant also becomes large. The amount of permutations Under by 0.5 atom %, an electromechanical coupling coefficient and specific inductive capacity do not improve, and improvement in a piezoelectric constant is not found, either. Conversely, if 10 atom % is exceeded, an electromechanical coupling coefficient will fall remarkably and a piezoelectric constant will also become small.

[0017] If at least one sort in Zn, Sn, and Bi is added by the above-mentioned presentation, the property will improve further. If the addition exceeds pentatomic % in any element, an electromechanical coupling coefficient, specific inductive capacity, or both will fall, and a piezoelectric constant will become small.

[0018] Furthermore, Si and germanium are independent, or even if it makes burning temperature low by doubling both and adding, an electromechanical coupling coefficient and specific inductive capacity are raised remarkably, and also raise a piezoelectric constant greatly. This is because Si and germanium have the effectiveness of improving a degree of sintering and raising the consistency of a sintered compact. Si and germanium are independent or it is in total. Since a consistency does not become sufficiently high, the case of under 0.1 atom % has the small improvement effectiveness of a piezo-electric property. Therefore, the addition of Si and germanium is each. In more than 0.1 atom % and the sum total It is desirable to carry out to more than 0.1 atom %. however, the addition of Si and germanium -- respectively -- or -- if pentatomic % is exceeded in total -- both an electromechanical coupling coefficient and specific inductive capacity -- although -- it falls and a piezoelectric constant also becomes small.

[0019]

[Example] Hereafter, a concrete presentation and property of the piezoelectric material equivalent to the example and the example of a comparison of this invention are explained.

[0020] The piezoelectric material of a test specimen was manufactured by sintering, after having blended so that it might become the presentation which shows the following oxides, carbonation object, or hydroxide of the element which constitutes each component of said empirical formula in the after-mentioned table 1, and fabricating.

[0021] Pb 3O₄, ZrO₂, TiO₂ and MgO, Nb 2O₅, NiO, Sb 2O₃, WO₃, Ta 2O₃, SrCO₃, BaCO₃, CaCO₃, La 2O₃, Pr 6O₁₁, Nd2O₃, CeO₂ and Sm 2O₃, ZrO, SnO₂, Bi2O₃ SiO₂, and the raw material of the GeO₂ above Weighing capacity was carried out so that it might choose suitably and might become the presentation of a table 1, and it fully mixed using the ball mill. Obtained mixture Temporary quenching was carried out at 800-1000 degrees C for about 2 hours, and the organic

binder was mixed and corned, after fully grinding again and mixing this temporary-quenching object with a ball mill. It is this granulation powder About 1 ton/cm² It is about 2mm in the diameter of 20mm, and thickness at a pressure. It fabricated and this was calcinated at 1100 degrees C for about 2 hours. Here, it is the Ag-Pd alloy which made burning temperature into 1100 degrees C as mentioned above. (Ag70%-Pd30%) It is because the usable temperature of an electrode is about 1100 degrees C, so the property of the piezoelectric material when calcinating at this temperature is important.

[0022] A silver electrode can be burned on both sides of the obtained disc-like sintered compact, and it is 2-3kV/mm in the silicone oil of 40 - 100 **. Direct current voltage was impressed and polarization processing was performed. In this way, the piezo-electric property of the obtained porcelain is written together to a table 1. In addition, inside of a table [0023]

[Equation 1]

$$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$$

[0024] ***** and Kr carry out the direction electromechanical coupling coefficient of a path, and d31 is carrying out the table of the longitudinal direction piezoelectric constant, respectively.

[0025] It is a, b, c, and d (mol %) of that [to which sample No.1-25 set X of said empirical formula to Pb(nickel1/2W1/2) O3 in a table 1], i.e., aPb(Mg1/3Nb 2/3) O3-bPb, (nickel1/2W1/2) O3-cPbTiO3-dPbZrO3. It is the changed sample. In view of the test result of each property, it is 10 <a+b<=55. 0.5<=b<=1030<=c<=50 It can be said that the range of 2.5<=d<=60 is suitable. the above -- being out of range -- if -- d -- 31 becomes small.

[0026] Sample No.26 -28 are Pb(nickel1/2W1/2) O3 as X. Pb(nickel1/3Nb 2/3) O3, Pb(nickel1/3Sb 2/3) O3, or Pb(nickel1 / 3Ta 2/3) O3 are used instead. d31 [sufficiently big] in any case is obtained.

[0027] In addition, it is La (3.0 atoms %) about the element which permutes Pb in sample No.1-28. It carries out and the addition of Sn, Zn, Bi, and germanium is set constant.

[0028] Sample No.29-42 are aPb(Mg1/3Nb 2/3) O3-bPb(nickel1/2W1/2) O3-cPbTiO3-dPbZrO3 (it correcting and the value of a, b, c, and d being fixed). The addition of Sn, Zn, Bi, and germanium is also fixed. It sets and the rate that at least one sort in Sr, Ba, calcium, La, Pr, Nd, Ce, and Sm permutes a part of Pb is changed. The amount of permutations any element When it is in the range of 0.5 - 10 atom %, d31 [sufficiently big] is obtained. However, the permutation of Pb Thing exceeding the thing (No.29) of under 0.5 atom %, or 10 atom % (No.32) d31 is falling then.

[0029] Sample Similarly No.43-58 change the addition of Zn, Sn, and Bi in aPb(Mg1/3Nb 2/3) O3-bPb(nickel1/2W1/2) O3-cPbTiO3-dPbZrO3. No.58 which have added neither Zn nor Sn nor Bi If compared, it is required for obtaining d31 [big] to add at least one sort in these elements so that clearly. moreover, case (46 No. 50) where an addition exceeds pentatomic % **** -- d31 is small.

[0030] Sample No.59-73 change germanium, Si, or the addition of the sum total. Neither germanium nor Si is added. As for No.59, d31 are remarkably low. This means that the burning temperature of 1100 degrees C is too low. The property which was excellent in the sample which added germanium, Si, or its both on the other hand being acquired, and the low-temperature baking 1100 ** also come out enough, and a certain thing is shown. However, the addition of germanium, Si, or the both sum total exceeds pentatomic %. No.64 and No.69 And No.73 d31 is falling again.

[0031]

[Table 1 (1)]

表 1 (1)

試料 No	組成													圧電特性			備考
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Ge添加量 原子%	Kr	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ $\times 10^{-12} \text{m/V}$	d ₃₁			
1	52.5	Pb(Nb _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	5.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	51	3730	220	比較例		
2	50.0	"	"	27.5	17.5	"	"	"	"	"	"	56	2440	191	比較例		
3	50.0	"	"	30.0	15.0	"	"	"	"	"	"	60	5180	305	実施例		
4	50.0	"	"	42.5	2.5	"	"	"	"	"	"	60	4980	299	実施例		
5	32.5	"	"	25.0	37.5	"	"	"	"	"	"	48	4250	221	比較例		
6	32.5	"	"	30.0	32.5	"	"	"	"	"	"	65	4830	319	実施例		
7	32.5	"	"	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	63	5340	325	実施例		
8	32.5	"	"	45.0	17.5	"	"	"	"	"	"	64	5700	341	実施例		
9	32.5	"	"	52.5	10.0	"	"	"	"	"	"	49	4890	240	比較例		
10	10.0	"	"	25.0	60.0	"	"	"	"	"	"	52	4750	253	比較例		
11	10.0	"	"	30.0	55.0	"	"	"	"	"	"	60	5280	308	実施例		
12	10.0	"	"	50.0	35.0	"	"	"	"	"	"	60	5710	320	実施例		
13	10.0	"	"	55.0	30.0	"	"	"	"	"	"	51	4010	216	比較例		
14	7.5	"	"	48.5	44.0	"	"	"	"	"	"	58	5290	303	実施例		
15	37.5	"	0.0	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	60	3000	232	比較例		
16	36.5	"	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"	65	4140	299	実施例		

(注) * a Pb(Mg_{1-x}Nb_x)O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0032]

[Table 1 (2)]

表 1 (2)

試料 No	組成													圧電特性		備考
	a %	X	b %	c %	d %	Pb置換元素	置換量原子 %	Sn添加量原子 %	Zn添加量原子 %	Bi添加量原子 %	Ge添加量原子 %	Kr %	ϵ_{33}/ϵ_0	$d_{31} \times 10^{-12} \text{ m/V}$		
17	35.5	$\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	2.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	68	3950	300	実施例	
18	34.5	"	3.0	"	"	"	"	"	"	"	"	68	4300	315	実施例	
19	33.5	"	4.0	"	"	"	"	"	"	"	"	67	4860	330	実施例	
20	31.5	"	6.0	"	"	"	"	"	"	"	"	62	5750	332	実施例	
21	30.5	"	7.0	"	"	"	"	"	"	"	"	57	6760	331	実施例	
22	29.5	"	8.0	"	"	"	"	"	"	"	"	54	6740	313	実施例	
23	28.5	"	9.0	"	"	"	"	"	"	"	"	52	7100	309	実施例	
24	27.5	"	10.0	"	"	"	"	"	"	"	"	48	7780	299	実施例	
25	22.5	"	15.0	"	"	"	"	"	"	"	"	17	6930	100	比較例	
26	32.5	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	5.0	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5330	330	実施例	
27	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$	"	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5490	335	実施例	
28	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	"	"	"	"	"	"	"	"	"	64	5000	320	実施例	
29	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	"	"	"	-	0.0	"	"	"	"	63	3160	250	比較例	
30	"	"	"	"	"	La	0.5	"	"	"	"	62	4720	301	実施例	
31	"	"	"	"	"	"	10.0	"	"	"	"	49	7510	300	実施例	
32	"	"	"	"	"	"	13.0	"	"	"	"	35	7200	210	比較例	

(注) * a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - b X - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 の a、b、c、d でモル%。

[0033]

[Table 1 (3)]

表 1 (3)

試料 No	組成											圧電特性			備考
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Ge添加量 原子%	Kr	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	d ₃₁ $\times 10^{-12}$ m/V	
33	92.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	87.5	25.0	Sr	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	64	5250	320	実施例
34	"	"	"	"	"	Ba	"	"	"	"	"	62	5300	315	実施例
35	"	"	"	"	"	Ca	"	"	"	"	"	63	5370	317	実施例
36	"	"	"	"	"	Pr	"	"	"	"	"	64	5200	320	実施例
37	"	"	"	"	"	Nd	"	"	"	"	"	65	4920	315	実施例
38	"	"	"	"	"	Ce	"	"	"	"	"	64	4820	306	実施例
39	"	"	"	"	"	Sm	"	"	"	"	"	62	5210	318	実施例
40	"	"	"	"	"	Sr/Ba	1.0/1.0	"	"	"	"	62	4890	304	実施例
41	"	"	"	"	"	La/Nd	1.5/1.5	"	"	"	"	61	5310	314	実施例
42	"	"	"	"	"	Ce/Sm	1.5/1.5	"	"	"	"	60	5320	309	実施例
43	"	"	"	"	"	La	3.0	0.1	0.0	0.0	"	61	5060	300	実施例
44	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	"	61	5230	310	実施例
45	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	"	"	58	5700	310	実施例
46	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	"	47	5500	240	比較例
47	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	"	58	5360	300	実施例
48	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	60	5150	301	実施例

(注) * a Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-b X-c PbTiO₃-d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0034]

[Table 1 (4)]

表 1 (4)

試料 No	組成												圧電特性		備考								
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Ge添加量 原子%	Kr	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ $\times 10^{-12}\text{fm/V}$										
												%		%		%	%	%	%	%	%	%	%
49	32.5	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	5.0	37.5	25.0	La	3.0	0.0	5.0	0.0	0.3	58	5410	300	実施例								
50	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	51	5400	265	比較例								
51	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	59	5220	301	実施例								
52	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	59	5050	296	実施例								
53	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	58	5260	297	実施例								
54	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	45	5180	231	比較例								
55	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	0.0	"	61	5010	305	実施例								
56	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	2.0	"	61	4880	298	実施例								
57	"	"	"	"	"	"	"	2.0	0.0	"	"	62	4850	302	実施例								
58	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	0.0	"	56	4830	275	比較例								
59	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	2.0	0.0	47	4320	213	比較例								
60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	58	5470	303	実施例								
61	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5430	328	実施例								
62	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	62	5140	314	実施例								
63	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	62	5180	315	実施例								
64	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	51	5060	269	比較例								

(注) * a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - b X - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 の a、b、c、d でモル%。

[0035]

[Table 1 (5)]

表 1 (5)

試料 No	組成														圧電特性		備考
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Si添加量 原子%	Kr	$\frac{T}{\epsilon_{33}}/\epsilon_0$	d_{31} $\times 10^{-12} \text{ m/V}$			
			%	%	%										%	%	
65	32.5	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	5.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.1	57	5500	300	実施例		
66	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5320	324	実施例		
67	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	62	5110	313	実施例		
68	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	61	5080	307	実施例		
69	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	51	4990	260	比較例		

(注) * a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - b X - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 の a、b、c、d でモル%。

[0036]
[Table 1 (6)]

表 1 (6)

試料 No.	組 成											圧 電 特 性		備 考		
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元 素	置 換 量		Sn添加量 原子 %	Zn添加量 原子 %	Bi添加量 原子 %	Si、Ge添加量 原子 %	Kr		ϵ_{11}/ϵ_0	d ₃₁ ×10 ⁻¹² m/V
							%	%					%			
70	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₉	5.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	Si: 0.5 Ge: 0.5	63	5400	295	実施例
71	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 1.0 Ge: 2.0	63	5210	290	実施例
72	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 2.0 Ge: 1.0	63	5150	291	実施例
73	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 3.0 Ge: 3.0	63	4800	231	比較例

(注) * a Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₉ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0037]

[Effect of the Invention] Even if it calcinates the piezoelectric material of this invention at the low temperature in which the cheap electrode material and cheap simultaneous baking like an Ag-Pd alloy are possible, it is an ingredient which has a big piezoelectric constant. Therefore, practicability is high as ingredients, such as an electrostrictive actuator and a piezo-

electric buzzer.
[0038]

[Translation done.]